

Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

PUBLICATION NUMBER : 10330647
PUBLICATION DATE : 15-12-98

APPLICATION DATE : 02-06-97
APPLICATION NUMBER : 09144344

APPLICANT : NIPPON SHOKUBAI CO LTD;

INVENTOR : YAMAZAKI TAKEHIDE;

INT.CL. : C09D 4/02 B05D 3/06 C09D163/10 C09D167/07 C09D175/16 C09D201/02

TITLE : TRANSPARENT COATING COMPOSITION AND CURING THEREOF

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition curable in a short time under energy beam irradiation and capable of giving coating films excellent in hardness, etc., by including inorganic particles having each specific hardness and size, inorganic particles differing in composition from the former inorganic particles and having each specific refractive index, hardness and size, and a specific monomer.

SOLUTION: This transparent coating composition is obtained by including 1,5-17.5 wt.% of inorganic particles A \geq 10 in new Moh's hardness and 20-200 μ m in average size, 23.5-65.5 wt.% of inorganic particles B differing in composition from the particles A, 1.40-1.60 in refractive index, \geq 5 in new Moh's hardness and <20 μ m in average size, and a (meth)acryloyl group-bearing monomer, and pref. furthermore, a resin such as epoxy(meth)acrylate, urethane(meth) acrylate or polyester(meth)acrylate.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330647

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.⁸ 識別記号
C 0 9 D 4/02 1 0 2
B 0 5 D 3/06
C 0 9 D 163/10
167/07
175/16

F I
C 0 9 D 4/02
B 0 5 D 3/06 1 0 2
C 0 9 D 163/10
167/07
175/16

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-144344

(22)出願日 平成9年(1997)6月2日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 山▲崎▼ 勇英
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(74)代理人 弁理士 原 謙三

(54)【発明の名称】 透明性塗料組成物およびその硬化方法

(57)【要約】

【課題】 エネルギー線照射によって短時間で硬化し、表面硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性に優れた塗膜を形成する透明性塗料組成物、および、上記の透明性塗料組成物を短時間で硬化させることができる硬化方法を提供する。

【解決手段】 透明性塗料組成物は、新モース硬度が10以上であり、かつ、平均粒子径が20~200μmの範囲内である無機粒子Aと、無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40~1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、(メタ)アクリロイル基を有する单量体とを含んでなっている。また、透明性塗料組成物に対して電子線等のエネルギー線を照射する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】新モース硬度が10以上であり、かつ、平均粒子径が20~200μmの範囲内である無機粒子Aと、

無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40~1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、(メタ)アクリロイル基を有する单量体とを含むことを特徴とする透明性塗料組成物。

【請求項2】さらに、(メタ)アクリロイル基を有する樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載の透明性塗料組成物。

【請求項3】無機粒子Aの含有量が1.5~17.5重量%の範囲内であり、かつ、無機粒子Bの含有量が23.5~65.5重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1または2記載の透明性塗料組成物。

【請求項4】上記(メタ)アクリロイル基を有する樹脂が、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、およびポリエステル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項2または3記載の透明性塗料組成物。

【請求項5】請求項1ないし4のいずれか1項に記載の透明性塗料組成物に対し、活性エネルギー線を照射することを特徴とする透明性塗料組成物の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧板等の基材に対し、基材の外観を維持しながら基材を保護するために塗装される透明性塗料組成物およびその硬化方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、エネルギー線照射によって短時間で硬化し、表面硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性に優れた塗膜を形成する透明性塗料組成物、および、上記の透明性塗料組成物を短時間で硬化させることができる硬化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、化粧板等の基材に対し、基材の外観を維持しながら耐磨耗性を向上させるために塗装される透明性塗料組成物が知られている。

【0003】例えば、特公昭57-1419号公報には、化粧基板表面に塗布される透明合成樹脂塗料として、新モース硬度が10以上のα-アルミナ等の鉱物粒子を含む透明合成樹脂塗料が開示されている。

【0004】しかしながら、上記従来の透明合成樹脂塗料に含まれるα-アルミナ等の鉱物粒子は、屈折率が1.60より大きく、一般に屈折率が1.40~1.60の範囲内である合成樹脂塗膜との間の屈折率の差が大きい。さらに、上記従来の透明合成樹脂塗料において、塗膜の表面硬度や耐擦傷性を向上させるためには、鉱物

粒子の使用量を比較的多くする必要がある。このため、上記従来の透明合成樹脂塗料の表面硬度や耐擦傷性を向上させた場合には、透明な塗膜が得られないという問題点を有している。

【0005】また、従来より、陶器類に類似した外観を有する不透明な成形物、即ち、いわゆる人工大理石として、2種類以上の無機粒子と合成樹脂とを含む成形物が知られている。

【0006】例えば、特開昭60-103063号公報には、合成樹脂結合剤と、50μm~1mmの粒径を有する大粒径の耐磨耗性無機粒子と、該大粒径の耐磨耗性無機粒子の3分の1以下の粒径を有する小粒径の耐磨耗性無機粒子とを含み、合成樹脂結合剤と両耐磨耗性無機粒子との混合比が重量比で1対(5~12)である成形物が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の技術は、両耐磨耗性無機粒子を両耐磨耗性無機粒子の1/5以下の重量の合成樹脂結合剤によって結合して不透明な成形物を得る技術であり、透明性を有する塗膜を形成する技術ではない。そのため、小粒径の無機粒子の屈折率については何ら考慮されていない。

【0008】また、上記従来の技術のうち、ウレタン樹脂、熱可塑性メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等は、合成樹脂結合剤の原料として両耐磨耗性無機粒子に混練するために、エネルギー線照射によって速硬化させることができない。

【0009】また、エポキシ樹脂、熱可塑性メラミン樹脂、アクリル樹脂等は、塗料として使用する際に混合される溶剤を除去することによって乾燥させる必要があり、基板に塗布後、速硬化することはできない。

【0010】また、不飽和ポリエステル樹脂は、单量体として一般にスチレンを含んでいる。このため、不飽和ポリエステル樹脂にエネルギー線を照射しても、スチレンが有するベンゼン環によってエネルギー線が吸収され、スチレンが有するビニル基が活性化されにくい。さらに、不飽和ポリエステルが有する重合性二重結合であるフマレート基は、エネルギー線に対して反応性が低い。この結果、不飽和ポリエステル樹脂は、エネルギー線照射によって硬化しにくく、短時間で硬化させることができないという問題点を有している。

【0011】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、エネルギー線照射によって短時間で硬化し、表面硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性に優れた塗膜を形成する透明性塗料組成物、および、上記の透明性塗料組成物を短時間で硬化させることができる硬化方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、新モース硬度が1

0以上であり、かつ、平均粒子径が20～200μmの範囲内である無機粒子Aと、無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40～1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、(メタ)アクリロイル基を有する単量体とを含む透明性塗料組成物が、エネルギー線照射によって短時間で硬化し、表面硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性に優れた塗膜を形成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】即ち、請求項1記載の発明の透明性塗料組成物は、上記の課題を解決するために、新モース硬度が10以上であり、かつ、平均粒子径が20～200μmの範囲内である無機粒子Aと、無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40～1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、(メタ)アクリロイル基を有する単量体とを含むことを特徴としている。

【0014】上記構成によれば、新モース硬度10以上、かつ、平均粒子径20～200μmの無機粒子Aを含むことにより、耐磨耗性に優れた塗膜を形成できるとともに、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径20μm未満である無機粒子Bを含むことにより、表面硬度および耐擦傷性に優れた塗膜を形成できる。

【0015】しかも、上記構成によれば、無機粒子Bの屈折率が、1.40～1.60であり、(メタ)アクリロイル基を有する単量体が硬化してなる硬化物の屈折率(一般に、1.40～1.60である)に近いことから、透明性に優れた塗膜を形成することができる。従って、基材の表面が塗膜を通して鮮明に見える外観の美しい塗装製品が得られる。

【0016】さらに、上記構成によれば、(メタ)アクリロイル基を有する単量体がエネルギー線照射によって容易に活性化されて重合するので、短時間で硬化する。

【0017】しかも、上記構成によれば、(メタ)アクリロイル基を有する単量体がエネルギー線によって速硬化するので、塗膜中の無機粒子Aおよび無機粒子Bが均一に分散した状態で硬化することができ、表面硬度、耐磨耗性や耐擦傷性がより向上する。

【0018】請求項2記載の発明の透明性塗料組成物は、上記の課題を解決するために、請求項1記載の透明性塗料組成物において、さらに、(メタ)アクリロイル基を有する樹脂を含むことを特徴としている。

【0019】上記構成によれば、エネルギー線照射により(メタ)アクリロイル基を有する単量体と(メタ)アクリロイル基を有する樹脂とが反応することによって、適度な分子量と架橋密度とを有する樹脂硬化物を生成する。このため、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の強度や韌性のバランスをとることができる。

【0020】請求項3記載の発明の透明性塗料組成物は、上記の課題を解決するために、請求項1または2記

載の透明性塗料組成物において、無機粒子Aの含有量が1.5～17.5重量%の範囲内であり、かつ、無機粒子Bの含有量が23.5～65.5重量%の範囲内であることを特徴としている。

【0021】上記構成によれば、無機粒子Aの含有量が、透明性塗料組成物において1.5～17.5重量%の範囲内であることにより、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の透明性および耐磨耗性をさらに向上させることができる。また、上記構成によれば、無機粒子Bの含有量が、透明性塗料組成物において23.5～65.5重量%の範囲内であることにより、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の表面硬度および耐擦傷性をさらに向上させることができる。

【0022】請求項4記載の発明の透明性塗料組成物は、上記の課題を解決するために、請求項2または3記載の透明性塗料組成物において、上記(メタ)アクリロイル基を有する樹脂が、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、およびポリエステル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴としている。

【0023】請求項5記載の発明の透明性塗料組成物の硬化方法は、上記の課題を解決するために、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の透明性塗料組成物に対し、活性エネルギー線を照射することを特徴としている。

【0024】上記方法によれば、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の透明性塗料組成物を短時間で硬化させることができる。

【0025】以下に、本発明を詳しく説明する。尚、本明細書における「透明性塗料組成物」とは、主として正透過をし、これを通して物体を見ても物体の形状が鮮明に見える塗料組成物を指すものとする。

【0026】本発明にかかる透明性塗料組成物は、新モース硬度が10以上であり、かつ、平均粒子径が20～200μmの範囲内である無機粒子Aと、無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40～1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(以下、(メタ)アクリロイル基含有単量体と記す)とを含み、必要に応じて(メタ)アクリロイル基を有する樹脂(以下、(メタ)アクリロイル基含有樹脂と記す)を含んでなっている。

【0027】無機粒子Aは、新モース硬度が10以上であればよい。無機粒子Aの新モース硬度が10未満であると、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の耐磨耗性が不十分となる。

【0028】新モース硬度が10以上の無機粒子Aとしては、 α -アルミナ(新モース硬度12)、コランダム(新モース硬度12)、炭化ケイ素(新モース硬度13)、窒化ケイ素(新モース硬度13)、炭化ホウ素

(新モース硬度14)、窒化ホウ素(新モース硬度14)、ダイヤモンド(新モース硬度15)等が挙げられる。

【0029】尚、新モース硬度とは、表1に示す15種

鉱物名	新モース硬度	旧モース硬度	鉱物名	新モース硬度	旧モース硬度
滑石	1	1	水晶	8	7
石膏	2	2	黄玉	9	8
方解石	3	3	ざくろ石	10	
螢石	4	4	溶融ジルコン	11	
矽灰石	5	5	コランダム	12	9
正長石	6	6	炭化ケイ素	13	
溶融石英	7		炭化ホウ素	14	
(溶融シリカ)			ダイヤモンド	15	10

【0031】また、無機粒子Aの平均粒子径は、20~200μmの範囲内であればよいが、20~90μmの範囲内であることがより好ましい。無機粒子Aの平均粒子径が20μm未満であると、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の耐摩耗性が不十分となるので、好ましくない。一方、無機粒子Aの平均粒子径が200μmを越えると、透明性塗料組成物における無機粒子Aの分散性が悪くなり、結果として、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜中に無機粒子Aを均一に分散させることができないので、好ましくない。

【0032】無機粒子Aは、粒径5μm以下の粒子が20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがさらに好ましい。また、無機粒子Aは、粒径20μm以下の粒子が60重量%以下であることが好ましく、50重量%以下であることがさらに好ましい。さらに、無機粒子Aは、粒径200μm以上の粒子が10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。無機粒子Aが上記範囲内であれば、耐磨耗性がさらに向上する。

【0033】透明性塗料組成物における無機粒子Aの含有量は、1.5~17.5重量%の範囲内であることが好ましい。透明性塗料組成物において、無機粒子Aの含有量が1.5重量%より少ないと、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の耐摩耗性が不十分となる。また、無機粒子Aの含有量が17.5重量%より多くなると、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の透明性が悪くなる。

【0034】無機粒子Bの屈折率は、1.40~1.60の範囲内であればよいが、(メタ)アクリロイル基含有単量体および必要に応じて含まれる(メタ)アクリロイル基含有樹脂の硬化によって形成される樹脂硬化物の

の鉱物で試料を順次引っかき、試料に傷がつけばその鉱物より硬度が低いとして測定される値である。

【0030】

【表1】

屈折率との差が0.01以下であることが好ましく、該樹脂硬化物の屈折率との差が0.005以下であることがさらに好ましい。無機粒子Bの屈折率が上記範囲内であれば、一般に樹脂硬化物の屈折率が1.40~1.60の範囲内であることから、上記樹脂硬化物の屈折率が無機粒子Bの屈折率に近い透明性塗料組成物を容易に合成することができる。無機粒子Bの屈折率が上記範囲を外れた場合には、透明性に優れた塗膜を得ることが困難である。

【0035】また、無機粒子Bは、無機粒子Aと異なる組成を有しているとともに、5以上の新モース硬度を有し、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の表面硬度および耐擦傷性を向上させる機能を有している。無機粒子Bの新モース硬度が5未満であると、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の表面硬度および耐擦傷性が低くなる。無機粒子Bの新モース硬度は、7以上であることが好ましい。これにより、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の表面硬度および耐擦傷性をさらに向上させることができる。

【0036】屈折率1.40~1.60かつ新モース硬度5以上の無機粒子Bとしては、屈折率が1.553および1.554であり、新モース硬度が8である結晶性シリカ(水晶)、屈折率が1.4585であり、新モース硬度が7である溶融シリカ(石英ガラス)、屈折率が1.458であるバイコールガラス(Vycor glass;コニング社の商品名)、屈折率が1.51~1.52であるソーダ石灰ガラス、屈折率が1.47であるホウケイ酸ガラス等が挙げられる。

【0037】無機粒子Bの平均粒子径は、20μm未満であればよいが、0.1~5μmの範囲内であることがより好ましい。無機粒子Bの平均粒子径が20μmを越

えると、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の表面硬度が低くなる。

【0038】無機粒子Bは、粒径128μm以上の粒子が4重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがさらに好ましい。また、無機粒子Bは、粒径24μm以下の粒子が55重量%以上であることが好ましく、85重量%以上であることがさらに好ましい。無機粒子Bが上記範囲内であると、表面硬度や耐擦傷性がさらに向上する。

【0039】無機粒子Bの含有量は、透明性塗料組成物において、23.5~65.5重量%の範囲内であることがより好ましく、31.5~59重量%の範囲内であることがさらに好ましい。無機粒子Bの含有量が、透明性塗料組成物において23.5重量%より少ないと、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の表面硬度や耐擦傷性が低くなる。また、無機粒子Bの含有量が、透明性塗料組成物において65.5重量%より多くなると、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜が脆くなったり、透明性塗料組成物の粘度が高くなりすぎ、透明性塗料組成物の取り扱い性が低下する。さらに、無機粒子Bの含有量が、透明性塗料組成物において65.5重量%より多くなると、透明性塗料組成物中における無機粒子Aの相対的な含有量が減少するので、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の耐磨耗性が低下する。

【0040】本発明で用いられる(メタ)アクリロイル基含有单量体としては、1個の(メタ)アクリロイル基を有する单量体、2個の(メタ)アクリロイル基を有する单量体、3個の(メタ)アクリロイル基を有する单量体、または、4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する单量体を用いることができる。

【0041】1個の(メタ)アクリロイル基を有する单量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルブチル(メタ)アクリレート、メトキシジチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ

トリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-アセトアセチルエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0042】2個の(メタ)アクリロイル基を有する单量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンエコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ジブロモネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0043】3個の(メタ)アクリロイル基を有する单量体としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0044】4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する单量体としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0045】本発明にかかる透明性塗料組成物は、上記(メタ)アクリロイル基含有单量体以外の重合性不饱和单量体を含んでいてもよい。(メタ)アクリロイル基含有单量体以外の重合性不饱和单量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン、tert-ブチルスチレ

ン、ジアリルフタレート、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。透明性塗料組成物において、(メタ)アクリロイル基含有樹脂を用いない場合には、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する单量体を含むことが好ましい。

【0046】本発明にかかる透明性塗料組成物は、必要に応じて(メタ)アクリロイル基樹脂を含んでいる。これにより、該透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の強度や韌性のバランスをとることができる。

【0047】上記の(メタ)アクリロイル基含有樹脂としては、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、および、ポリエステル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂が好ましい。上記の樹脂群は、無機粒子A、無機粒子Bや被塗装基材との密着性に優れているため、透明性塗料組成物を硬化してなる塗膜の耐磨耗性や強度を向上させることができる。

【0048】上記エポキシ(メタ)アクリレートとは、分子内にエポキシ基を2つ以上有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とをエステル化反応させることによって得られる樹脂である。また、上記のエステル化反応の反応系には、必要に応じて、さらに多塩基酸を加えてよい。

【0049】上記のエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を2つ以上有する多官能エポキシ化合物である。上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水素化ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化工エポキシ樹脂等が挙げられる。上記ハロゲン化工エポキシ樹脂とは、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂が有する水素原子の一部を、臭素原子や塩素原子等のハロゲン原子で置換してなるエポキシ樹脂である。これら例示のエポキシ樹脂は、一種類のみを用いてもよく、また、二種以上併用しても良い。

【0050】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンと、ビスフェノールAまたはビスフェノールFとの反応によって得られるグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物と、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0051】水素化ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンと、水素化ビスフェノールAまたは水素化ビスフェノールFとの反応によって得られるグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂；水素化ビスフェノールAのアルキレンオキ사이ド付加物と、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応に

よって得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0052】ノボラック型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、フェノールノボラックまたはクレゾールノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。水素化ノボラック型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、水素化フェノールノボラックまたは水素化クレゾールノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0053】エポキシ樹脂の平均エポキシ当量は、150~900の範囲内であることが好ましく、150~400の範囲内であることがさらに好ましい。エポキシ樹脂の平均エポキシ当量が900を越えると、エポキシ(メタ)アクリレートの粘度が高くなりすぎる。したがって、該エポキシ(メタ)アクリレートを含む透明性塗料組成物の取り扱い性が低下する。

【0054】上記の(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸である。また、(メタ)アクリル酸の一部を、桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、不飽和二塩基酸のハーフエステル等の他の不飽和一塩基酸で置き換えて使用することもできる。

【0055】上記の必要に応じて用いられる多塩基酸としては、具体的には、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等が挙げられる。

【0056】(メタ)アクリル酸の使用量および必要に応じて用いられる多塩基酸の使用量の合計と、エポキシ樹脂の使用量との比率は、(メタ)アクリル酸および多塩基酸が有するカルボキシル基の合計と、エポキシ樹脂が有するエポキシ基との比率が、1:1.2~1.2:1の範囲となる比率に設定することが好ましい。

【0057】上記エステル化反応は、エステル触媒の存在下で行うことにより容易に進行する。上記エステル化触媒としては、従来公知の化合物を使用することができるが、具体的には、例えば、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン等の3級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、ピリジニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフォニウムクロライド、テトラフェニルホスフォニウムクロライド、テトラフェニルホスフォニウムプロマイド、テトラフェニルホスフォニウムヨーダイド等のホスフォニウム化合物；p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類；オクチル酸亜鉛等の有機金属塩等が挙げられる。上記のエステル化反応の反応方法並びに反応条件等は、特に限定されるものではない、また、エステル化反応においては、重合によるゲル化を防止するために、重合禁止

剤や分子状酸素を反応系に添加することがより好ましい。

【0058】上記重合禁止剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知の化合物を用いることができる。上記重合禁止剤としては、具体的には、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、*p*-tert-ブチルカテコール、2-tert-ブチルハイドロキノン、トルハイドロキノン、*p*-ベンゾキノン、ナフトキノン、メトキシハイドロキノン、フェノチアジン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、トリメチルハイドロキノン、メチルベンゾキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、ナフテン酸銅などが挙げられる。

【0059】上記分子状酸素は、例えば、空気や、空気と窒素等の不活性ガスとの混合ガスを反応系に吹き込む（いわゆる、バブリング）ようにして供給すればよい。尚、重合によるゲル化を十分に防止するためには、重合禁止剤と分子状酸素とを併用することが好ましい。

【0060】上記エポキシ（メタ）アクリレートの数平均分子量は、900～5,000の範囲内であることが好ましく、1,300～2,500の範囲内であることがさらに好ましい。数平均分子量が900より小さいエポキシ（メタ）アクリレートを含む透明性塗料組成物では、塗膜が脆くなる。一方、5,000より大きいエポキシ（メタ）アクリレートを含む透明性塗料組成物では、粘度が著しく高くなるため、取り扱い性が低下する。また、該透明性塗料組成物では、硬化性が悪くなる。

【0061】本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレートは、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとをウレタン化反応させる方法；ポリオール化合物と（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物とをウレタン化反応させる方法；および、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとポリイソシアネート化合物とをウレタン化反応させる方法のいずれかによって得られる樹脂である。

【0062】上記のポリイソシアネート化合物としては、具体的には、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネートおよびその水素化物、2, 4-トリレンジイソシアネートの各種異性体およびそれらの水素化物、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、ジクロヘキシルメタンジイソシアネート、オーリジンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、「ミリオネットMR」（商品名、日本ポリ

ウレタン工業株式会社製）、「コロネットL」（商品名、日本ポリウレタン工業株式会社製）、「バーノックD-750」（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）、「クリスピオンNX」（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）、「デスマジュールL」（商品名、住友バイエルウレタン株式会社製）、「タケネットD102」（商品名、武田薬品工業株式会社製）等が挙げられる。

【0063】上記ポリオール化合物としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ビスフェノールAとプロピレンオキサイドやエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物等が挙げられる。

【0064】上記ポリエーテルポリオールとしては、具体的には、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシメチレングリコール等が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、300～5,000の範囲内であることが好ましく、500～3,000の範囲内であることがさらに好ましい。また、上記ポリエステルポリオールの数平均分子量は、1,000～3,000の範囲内であることが好ましい。

【0065】上記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルは、分子内に少なくとも1つの水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルである。該水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0066】上記（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物は、分子内に、少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基と、少なくとも1つのイソシアネート基とを有する化合物である。該（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物としては、具体的には、例えば、メタクリロイルオキシメチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート；前記の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとポリイソシアネート化合物とをモル比1:1でウレタン化反応させてなる化合物等が挙げられる。

【0067】上記ウレタン化反応における反応方法は特に限定されるものではない。また、上記ウレタン化反応における反応温度や反応時間等の反応条件は、反応が完結するように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとをウレタン化反応させる場合には、次のような方法で行えばよい。即ち、まず、ポリイソシアネート化合物

とポリオール化合物とをウレタン化反応させてイソシアネート基を末端に有するプレポリマーを生成し、次いで、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを混合してウレタン化反応させればよい。上記方法では、各化合物の使用量が、ポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、ポリオール化合物が有する水酸基との比(NCO基/水酸基)が3.0~2.0の範囲内となり、かつ、プレポリマーが有するイソシアネート基と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが有する水酸基とがほぼ当量となるように調節される。

【0068】上記ウレタン化反応の反応系には、ウレタン化反応を促進させるために、ウレタン化触媒を用いることが好ましい。上記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の3級アミン類；ジ-n-ブチルスズジラウレート等の金属塩が挙げられるが、一般的なウレタン化触媒はいずれも用いることができる。また、上記ウレタン化反応の反応系には、重合によるゲル化を防止するために、重合禁止剤や分子状酸素を添加することが好ましい。上記重合禁止剤および分子状酸素としては、上記エポキシ(メタ)アクリレートにおいて挙げたものを同様に用いることができる。

【0069】ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量は、800~8,000の範囲内であることが好ましく、1,000~5,000の範囲内であることがさらに好ましい。数平均分子量が800より小さいウレタン(メタ)アクリレートを含む透明性塗料組成物では、塗膜が脆くなる。一方、数平均分子量が8,000より大きいウレタン(メタ)アクリレートを含む透明性塗料組成物では、粘度が著しく高くなるため、取り扱い性が低下する。また、該透明性塗料組成物では、硬化性が悪くなる。

【0070】本発明で用いられるポリエステル(メタ)アクリレートは、飽和ポリエステルまたは不飽和ポリエステルと(メタ)アクリロイル基含有化合物とをエステル化反応させることにより得られる樹脂である。ポリエステル(メタ)アクリレートは、飽和ポリエステルまたは不飽和ポリエステルが有する水酸基を(メタ)アクリル酸によってエステル化する方法、または、上記飽和ポリエステルまたは不飽和ポリエステルが有するカルボキシル基をグリシジル(メタ)アクリレートによってエステル化する方法により容易に得られる。

【0071】上記飽和ポリエステルは、飽和二塩基酸および/またはその酸無水物と、多価アルコール類との縮合反応によって得られる。また、不飽和ポリエステルは、 α 、 β -不飽和二塩基酸および/またはその酸無水物と、多価アルコール類と、必要に応じて用いられる飽和二塩基酸および/またはその酸無水物との縮合反応によって得られる。

【0072】上記 α 、 β -不飽和二塩基酸および/またはその無水物としては、具体的には、例えは、マレイン

酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

【0073】上記飽和二塩基酸及び/またはその酸無水物としては、具体的には、例えは、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、1,12-ードカン二酸、ダイマー酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

【0074】上記多価アルコール類としては、具体的には、例えは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAとプロピレノキサイドやエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0075】上記の縮合反応の反応方法等は、公知の方法で行うことができ、特に限定されるものではない。また、二塩基酸類と多価アルコール類との配合割合は、特に限定されるものではない。さらに、上記の縮合反応には、必要に応じて、触媒や消泡剤等の添加剤を用いてもよいが、その使用量は特に限定されるものではない。また、上記縮合反応における反応温度並びに反応時間は、上記反応が完結するように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0076】上記飽和ポリエステルおよび不飽和ポリエステルの数平均分子量は、いずれも、500~3,000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量が3,000より大きい飽和ポリエステルや不飽和ポリエステルから得られるポリエステル(メタ)アクリレートでは、粘度が著しく高くなり、これを含む透明性塗料組成物の取り扱い性が低下する。

【0077】また、上記飽和ポリエステルや不飽和ポリエステルが有する水酸基と(メタ)アクリル酸とのエステル化反応、あるいは、飽和ポリエステルや不飽和ポリエステルが有するカルボキシル基とグリシジル(メタ)アクリレートとのエステル化反応の反応系には、重合によるゲル化を防止するために、重合禁止剤や分子状酸素

を添加することが好ましい。上記重合禁止剤および分子状酸素としては、上記エボキシ（メタ）アクリレートにおいて挙げたものを同様に用いることができる。

【0078】上記エステル化反応における反応温度や反応時間等の反応条件は、反応が完結するように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。また、上記エステル化反応には、反応を促進するために、前記のエステル触媒を用いることが好ましい。さらに、上記飽和ポリエステルや不飽和ポリエステルが有する水酸基と不飽和一塩基酸とのエステル化反応には、必要に応じて、溶媒を用いても良い。

【0079】該溶媒としては、具体的には、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられるが、特に限定されるものではない。溶媒の使用量や、反応後の溶媒の除去方法は、特に限定されるものではない。尚、上記のエステル化反応においては、水が副生する。それゆえ、反応を促進させるためには、副生物である水を反応系から除去することが好ましい。水の除去方法は、特に限定されるものではない。

【0080】本発明の透明性塗料組成物における（メタ）アクリロイル基含有樹脂と（メタ）アクリロイル基含有単量体との重量比（（メタ）アクリロイル基含有樹脂／（メタ）アクリロイル基含有単量体）は、2/8～7/3の範囲内であることが好ましく、3/7～6/4の範囲内であることがさらに好ましい。上記の重量比が7/3を越えると、透明性塗料組成物の粘度が高くなりすぎ、取り扱い性が低下する。また、上記の重量比が2/8以上であると、透明性塗料組成物中の樹脂硬化化物と、無機粒子A、無機粒子Bや被塗装基材との密着性が向上し、塗膜の強度や耐磨耗性等が向上するので、好ましい。

【0081】本発明にかかる透明性塗料組成物には、保存安定性を向上させ、硬化性を調整するために、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤としては、前記例示の重合禁止剤を使用することができる。

【0082】本発明にかかる透明性塗料組成物には、特に紫外線硬化を行う場合には、硬化速度を向上させるために、重合開始剤及び光増感剤を配合することが好ましい。

【0083】上記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾインエーテル類；ジメトキシフェニルアセトフェノン、ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトン等のベンジルケタール類；ジエトキシアセトフェノン、4-tert-ブチルクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジフェニルジスルフィド、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンジル及びその

誘導体、2-クロロチオキサントン、チオキサントン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、アシルスルフィンオキシド類、カンファーキノン類、メチルフェニルグリオキシレート等が挙げられる。また、光増感剤としては、アミン類、尿素類、硫黄化合物、ニトリル化合物、リン化合物、尿素化合物、塩素化合物等が挙げられる。

【0084】上記重合開始剤の配合量は、透明性塗料組成物100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲内であることが好ましい。透明性塗料組成物には、必要に応じて、副資材（添加剤）等をさらに含んでもよい。上記副資材（添加剤）としては、顔料や染料等の着色剤、体质顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定化剤（ゲル化防止剤）、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、シランカップリング剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、減粘剤、低収縮剤、上記無機粒子A及び無機粒子B以外の無機粒子（無機充填剤）、有機充填剤、乾燥剤、分散剤等が挙げられる。

【0085】以上のように、本発明にかかる透明性塗料組成物は、新モース硬度が10以上であり、かつ、平均粒子径が20～200μmの範囲内である無機粒子Aと、無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40～1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、（メタ）アクリロイル基含有単量体とを含んでなっている。これにより、エネルギー線照射によって短時間で硬化し、表面硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性に優れた塗膜を形成する透明性塗料組成物を提供できる。

【0086】本発明にかかる透明性塗料組成物は、基材上に塗布された後に硬化されることにより、基材上に塗膜を形成する。上記の基材としては、特に限定されるものではなく、紙、木材、化粧板、ガラス、プラスチック成型品、金属板に至るまで幅広く使用できる。

【0087】上記基材上に透明性塗料組成物を塗布する方法については、従来一般的に行われている方法でよく、例えば、ロールコーティング法、リバースコート法、フローコーティング法、カーテンフローコーティング法、ダイコーティング法、バーコーティング法、スプレーコート法、スピンドル法、刷毛塗り法等が挙げられる。

【0088】透明性塗料組成物の硬化方法としては、特に限定されるものではないが、透明性塗料組成物に対し、活性エネルギー線を照射する方法が特に好ましい。上記方法によれば、基材上に塗布された透明性塗料組成物を速硬化させ、塗膜を短時間で形成することができる。

【0089】上記活性エネルギー線は、透明性塗料組成物中の（メタ）アクリロイル基含有単量体を重合させることができるエネルギー線であればよく、紫外線、電子線、イオン線、放射線等が挙げられる。

【0090】活性エネルギー線の照射に用いる装置とし

ては、特に限定されるものではないが、紫外線照射装置としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハイドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ等を備えた紫外線照射装置を用いることができる。また、電子線照射装置としては、例えば、走査型エレクトロカーテン型電子線照射装置、カーテン型電子線照射装置、ラミナー型電子線照射装置、エリアビーム型電子線照射装置、ブロードビーム型電子線照射装置、パルスビーム型電子線照射装置等が挙げられる。

【0091】活性エネルギー線の照射条件は、特に限定されるものではないが、電子線の照射条件は、電流1～100mA、加速電圧100～1000kV、照射線量3～40Mradの範囲内であることが好ましい。

【0092】透明性塗料組成物に対する活性エネルギー線の照射は、通常の空気中でも行うことができるが、空気中よりも低い濃度の酸素を含むか酸素を含まない雰囲気下となるように、窒素、アルゴン、バリウム等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0093】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、実施例および比較例に記載の「部」は「重量部」を示す。尚、塗膜の性能評価は、以下の方法で行った。

【0094】〔塗膜の性能評価方法〕

(1) 鉛筆引っかき値

塗膜の表面硬度を評価するための値として、鉛筆引っかき値を測定した。即ち、JIS K 5400(1995)の8.4.1に規定されている鉛筆引っかき試験に準じて、1kgの荷重をかけた鉛筆の芯で塗膜を引っかき、塗膜に擦り傷が認められる回数が5回の試験で2回未満となる鉛筆のうち、最も硬い鉛筆の濃度記号を、塗膜の鉛筆引っかき値とした。

【0095】(2) 耐擦傷性

塗膜の耐擦傷性は、スチールウール(#0000)を、その上に荷重500g/cm²をかけながら、塗膜表面上で20往復させ、塗膜表面における擦り傷の有無を目視で確認することにより評価した。そして、塗膜表面に擦り傷が全く見られない場合を「良好」、塗膜表面に擦り傷が若干でも見られる場合を「不良」と評価した。

【0096】(3) 耐磨耗性

塗膜の耐磨耗性は、JIS K 5400(1995)の8.9に規定されているテープー式磨耗試験に準じて、研磨紙AA180番を巻き付けたテープー式ゴム製磨耗輪を用い、該磨耗輪を所定の回転速度で回転させながら1kgの荷重で塗膜に押し当て、磨耗輪1,000回転当たりの磨耗減量を測定することにより評価した。

【0097】(4) 透明性

塗膜の透明性は、MDF板(Medium Density Fiber Board; 中質繊維板) 上に塗膜を形成した後、MDF板の模様

の鮮明さを塗膜を通して目視により確認し、MDF板の模様が鮮明に見える場合を「透明」、MDF板の模様が不鮮明ではあるが見える場合を「半透明」、MDF板の模様が見えない場合を「不透明」として評価した。

【0098】〔実施例1〕まず、温度計、攪拌機、滴下ロート、空気吹込管、および還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、平均エポキシ当量185のエポキシ樹脂(商品名「アラルタイドGY-250」、チバ・ガイギー株式会社製)2,860部、メタクリル酸1,299部、ハイドロキノン0.62部、およびエステル触媒としてのトリエチルアミン12.5部を仕込んだ。続いて、フラスコの内容物を、空気気流中、115°Cで5.5時間攪拌して反応させ、(メタ)アクリロイル基含有樹脂としての酸価7.2のエポキシメタクリレートを得た。

【0099】次に、無機粒子Aとしての平均粒子径55μmのα-アルミナ(新モース硬度12)15部、無機粒子Bとしての平均粒子径5μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)150部、上記のエポキシメタクリレート55部、(メタ)アクリロイル基含有单量体としての1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート45部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0100】尚、平均粒子径55μmのα-アルミナは、粒径5μm以下の粒子が2重量%以下、粒径20μm以下の粒子が15重量%以下、粒径200μm以上の粒子が5重量%以下であった。また、平均粒子径5μmの結晶性シリカは、粒径128μm以上の粒子が0.01重量%以下、粒径24μm以下の粒子が88重量%以上であった。さらに、上記のエポキシメタクリレート55部および1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート45部からなる混合物を硬化させて得られる樹脂硬化物の屈折率を測定したところ、1.550であった。

【0101】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板(商品名「スターウッドTFB」、厚み5.5mm、ホクシン株式会社製)に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件下電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0102】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表2に示す。また、塗膜の評価結果を表3に示す。

【0103】〔実施例2〕まず、温度計、攪拌機、滴下ロート、空気吹込管および還流冷却管を備えた四ツ口フ

ラスコに、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物（商品名「B P X-11」、旭電化工業株式会社製）207部、ウレタン触媒としてのジブチルチジラウレート0.09部を仕込んだ。続いて、空気気流中、フラスコの内温を55℃まで昇温し、2,4-トリレンジイソシアネート398部を滴下ロートより滴下した。滴下終了後、1時間攪拌してウレタン化反応させた後、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート338部をフラスコ内に仕込んだ。次いで、フラスコの内温を95℃まで昇温し、95℃で2時間攪拌してウレタン化反応させた後、赤外吸収スペクトル（IR）によりイソシアネート基の特性吸収の消失を確認した。これにより、（メタ）アクリロイル基含有樹脂としてのウレタンメタクリレートを得た。

【0104】次に、無機粒子Aとして、実施例1と同じ平均粒子径55μmのα-アルミナ（新モース硬度12）15部、無機粒子Bとして、実施例1と同じ平均粒子径5μmの結晶性シリカ（屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8）150部、上記のウレタンメタクリレート50部、（メタ）アクリロイル基含有单量体としての1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート50部、およびシランカップリング剤（商品名「K B M-503」、信越化学工業株式会社製）0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0105】尚、上記のウレタンメタクリレート50部および1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート50部からなる混合物を硬化させて得られる樹脂硬化物の屈折率を測定したところ、1.558であった。

【0106】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0107】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表2に示す。また、塗膜の評価結果を表3に示す。

【0108】〔実施例3〕まず、温度計、攪拌機、ガス導入口、および還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、ネオペンチルグリコール374部およびヘキサヒドロ無水フタル酸1109部を仕込み、窒素雰囲気中で200℃まで昇温し、200℃で1時間攪拌して反応させた後、フラスコの内容物の酸価が260になったところで、115℃まで冷却した。続いて、上記のフラスコ内に、グリシジルメタクリレート1048部、エステル触媒としてのオクチル酸亜鉛5.65部、およびハイドロキノン0.38部を加え、空気気流中、115℃で4時

間攪拌して反応させた。これにより、酸価1以下のポリエステルメタクリレート（以下、ポリエステルメタクリレート（A）と記す）を得た。

【0109】次に、無機粒子Aとして、実施例1と同じ平均粒子径55μmのα-アルミナ（新モース硬度12）15部、無機粒子Bとしての平均粒子径5μmの溶融シリカ（屈折率1.4585、新モース硬度7）150部、ポリエステルメタクリレート（A）50部、（メタ）アクリロイル基含有单量体としての1,9-ノナンジオールジメタクリレート50部、およびシランカップリング剤（商品名「K B M-503」、信越化学工業株式会社製）0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0110】尚、平均粒子径5μmの溶融シリカは、粒径128μm以上の粒子が0.01重量%以下、粒径24μm以下の粒子が90重量%以上であった。また、ポリエステルメタクリレート（A）50部および1,9-ノナンジオールジメタクリレート50部からなる混合物を硬化させて得られる樹脂硬化物の屈折率を測定したところ、1.462であった。

【0111】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0112】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表2に示す。また、塗膜の評価結果を表3に示す。

【0113】〔実施例4〕まず、温度計、攪拌機、ガス導入口、および還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、ネオペンチルグリコール766部およびテトラヒドロ無水フタル酸940部を仕込み、窒素雰囲気中で215℃まで昇温し、215℃で5時間攪拌して反応させた後、フラスコ内容物のソリッド酸価（固体分の酸価）が10になったところで、100℃まで冷却した。続いて、上記のフラスコ内に、メタクリル酸130部、トルエン555部、およびp-トルエンスルホン酸14.0部を仕込み、125℃で12時間かけて共沸脱水反応を行った。共沸脱水反応後、ソリッド酸価は12.0になつた。さらに、減圧により反応系からトルエンを除去することにより、ポリエステルメタクリレート（以下、ポリエステルメタクリレート（B）と記す）を得た。

【0114】次に、無機粒子Aとして、実施例1と同じ平均粒子径55μmのα-アルミナ（新モース硬度12）15部、無機粒子Bとして、実施例3と同じ平均粒子径5μmの溶融シリカ（屈折率1.4585、新モ-

ス硬度7) 150部、ポリエステルメタクリレート(B) 50部、(メタ)アクリロイル基含有单量体としての1, 9-ノナンジオールジメタクリレート50部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0115】尚、ポリエステルメタクリレート(B) 50部および1, 9-ノナンジオールジメタクリレート50部からなる混合物を硬化させて得られる樹脂硬化物の屈折率を測定したところ、1.467であった。

【0116】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0117】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表2に示す。また、塗膜の評価結果を表3に示す。

【0118】〔実施例5〕まず、無機粒子Aとして、実施例1と同じ平均粒子径55μmのα-アルミニウム(新モース硬度12)15部と、無機粒子Bとして、実施例1と同じ平均粒子径5μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)150部と、(メタ)アクリロイル基含有樹脂

タ)アクリロイル基含有单量体としてのビスフェノールAのエチレンオキサイド(EO)付加物のジメタクリレート(商品名「ライトエステルBP-2EM」、共栄化学株式会社製)55部および1, 6-ノナンジオールジメタクリレート45部と、シランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部とを3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0119】尚、上記のビスフェノールAのエチレンオキサイド(EO)付加物のジメタクリレート55部および1, 6-ノナンジオールジメタクリレート50部からなる混合物を硬化させて得られる硬化物の屈折率を測定したところ、1.551であった。

【0120】次に、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0121】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表2に示す。また、塗膜の評価結果を表3に示す。

【0122】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
無機粒子A	新モース硬度 12	12	12	12	12
	平均粒子径(μm) 55	55	55	55	55
	使用量(部) 15	15	15	15	15
無機粒子B	新モース硬度 8	8	7	7	8
	屈折率 1.553, 1.554	1.553, 1.554	1.4585	1.4585	1.553, 1.554
	平均粒子径(μm) 5	5	5	5	5
(メタ)アクリロイル基含有樹脂	使用量(部) 150	150	150	150	150
	1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	1,9-ノナンジオールジメタクリレート	1,9-ノナンジオールジメタクリレート	1,6-ノナンジオールジメタクリレートとライトエステルBP-2EM
	(メタ)アクリロイル基含有重合体 エポキシメタクリレート	ウレタンメタクリレート	ポリエステルメタクリレート(A)	ポリエステルメタクリレート(B)	なし

尚、上記表中における無機粒子Aおよび無機粒子Bの使用量は、(メタ)アクリロイル基含有单量体および(メタ)アクリロイル基含有樹脂の合計量100部に対する使用量である。

また、上記表中における「ライトエステルBP-2EM」は、共栄化学株式会社製のビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレートの商品名である。

【0123】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
透 明 性	透明	透明	透明	透明	透明
鉛筆ひっかき値	9H	9H	9H	9H	9H
耐 擦 傷 性	良好	良好	良好	良好	良好
耐 磨 耗 性 (mg)	19	19	18	20	21

【0124】〔実施例6〕まず、実施例1と同様の反応・操作によって、(メタ)アクリロイル基含有樹脂としてのエポキシメタクリレートを得た。続いて、無機粒子Aとしての平均粒子径26μmのα-アルミナ(新モース硬度12)17部、無機粒子Bとしての平均粒子径1.4μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)100部、上記のエポキシメタクリレート55部、(メタ)アクリロイル基含有单量体としての1,6-ヘキサンジオールメタクリレート45部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0125】尚、平均粒子径26μmのα-アルミナは、粒径5μm以下の粒子が5重量%以下、粒径20μm以下の粒子が32重量%以下、粒径200μm以上の粒子が2重量%以下であった。また、平均粒子径1.4μmの結晶性シリカは、粒径128μm以上の粒子が0.01重量%以下、粒径24μm以下の粒子が99重量%以上であった。

【0126】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0127】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表4に示す。また、塗膜の評価結果を表5に示す。

【0128】〔比較例1〕まず、実施例1と同様の反応・操作によって、(メタ)アクリロイル基含有樹脂としてのエポキシメタクリレートを得た。続いて、比較用の無機粒子Aとしての平均粒子径10μmのα-アルミナ(新モース硬度12)15部、無機粒子Bとして、実施例1と同じ平均粒子径5μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)150部、上記のエポキシメタクリレート55部、(メタ)アクリロイル基含有单量体としての1,6-ヘキサンジオールメタクリレート45部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、比較用の透明性塗料組成物を得た。

製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、比較用の透明性塗料組成物を得た。

【0129】尚、平均粒子径10μmのα-アルミナは、粒径5μm以下の粒子が40重量%以上、粒径20μm以下の粒子が65重量%以上であった。

【0130】次に、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の比較用透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を比較用の透明性塗料組成物に照射することにより、比較用の透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0131】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。比較用の透明性塗料組成物の主な組成を表4に示す。また、塗膜の評価結果を表5に示す。

【0132】〔比較例2〕まず、実施例1と同様の反応・操作によって、(メタ)アクリロイル基含有樹脂としてのエポキシメタクリレートを得た。続いて、無機粒子Aとして、実施例1と同じ平均粒子径55μmのα-アルミナ(新モース硬度12)15部、比較用の無機粒子Bとしての平均粒子径30μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)150部、上記のエポキシメタクリレート55部、(メタ)アクリロイル基含有单量体としての1,6-ヘキサンジオールメタクリレート45部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、比較用の透明性塗料組成物を得た。

【0133】尚、平均粒子径30μmの結晶性シリカは、粒径128μm以上の粒子が7重量%以上、粒径24μm以下の粒子が48重量%以下であった。

【0134】次に、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の比較用透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を比較用の透明性塗料組成物に照射することにより、比較用の透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0135】得られた塗膜について、前記の評価方法に

より、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。比較用の透明性塗料組成物の主な組成を表4に示す。また、塗膜の評価結果を表5に示す。

【0136】〔比較例3〕まず、実施例1と同様の反応・操作によって、(メタ)アクリロイル基含有樹脂としてのエポキシメタクリレートを得た。続いて、比較用の無機粒子Aとして、比較例1と同じ平均粒子径10μmの α -アルミナ(新モース硬度12)200部、比較用の無機粒子Bとして、比較例2と同じ平均粒子径30μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)20部、上記のエポキシメタクリレート55部、(メタ)アクリロイル基含有単量体としての1,6-ヘキサンジオールメタクリレート45部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。

【0137】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射することにより、透明性塗料組成物を硬化させた。これにより、膜厚60μの塗膜が上記MDF板上に形成された。

【0138】得られた塗膜について、前記の評価方法により、鉛筆引っかき値、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性を評価した。透明性塗料組成物の主な組成を表4に示す。また、塗膜の評価結果を表5に示す。

【0139】〔比較例4〕まず、実施例1と同様の反応・操作によって、(メタ)アクリロイル基含有樹脂としてのエポキシメタクリレートを得た。続いて、無機粒子Aとして、実施例1と同じ平均粒子径55μmの α -アルミナ(新モース硬度12)15部、無機粒子Bとして、実施例1と同じ平均粒子径5μmの結晶性シリカ(屈折率1.553, 1.554、新モース硬度8)150部、不飽和ポリエステル樹脂(商品名「エボラックNP-160TH」、株式会社日本触媒製)、(メタ)アクリロイル基含有単量体としての1,6-ヘキサンジオールメタクリレート45部、およびシランカップリング剤(商品名「KBM-503」、信越化学工業株式会社製)0.5部を3本ロールで均一に混合し、透明性塗料組成物を得た。透明性塗料組成物の主な組成を表4に示す。

【0140】尚、上記の不飽和ポリエステル樹脂は、重合性単量体としてのスチレンと、重合性二重結合としてフマレート基を有する樹脂(不飽和ポリエステル)とを含有していた。

【0141】そして、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板に対し、上記の透明性塗料組成物をバーコーターを用いて塗布した。続いて、窒素雰囲気下で、エリアビーム形電子線照射装置により加速電圧200kV、照射線量20Mradの条件で電子線を透明性塗料組成物に照射した。しかしながら、透明性塗料組成物は硬化しなかった。

【0142】

【表4】

		実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
無機粒子A	新モース硬度	12	12	12	12	12
	平均粒子径(μm)	26	10	55	10	55
	使用量(部)	17	15	15	200	15
無機粒子B	新モース硬度	8	8	8	8	8
	屈折率	1.553, 1.554	1.553, 1.554	1.553, 1.554	1.553, 1.554	1.553, 1.554
	平均粒子径(μm)	1.4	5	30	30	5
(メタ)アクリロイル基含有樹脂	使用量(部)	100	150	150	20	150
	(メタ)アクリロイル基含有単量体	1,6-ヘキサンジオールメタクリレート	1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	1,6-ヘキサンジオールメタクリレート	なし
	(メタ)アクリロイル基含有樹脂	エポキシメタクリレート	エポキシメタクリレート	エポキシメタクリレート	エポキシメタクリレート	なし

尚、上記表中における無機粒子Aおよび無機粒子Bの使用量は、(メタ)アクリロイル基含有単量体および(メタ)アクリロイル基含有樹脂の合計量100部(但し、比較例4は不飽和ポリエステル樹脂100部)に対する使用量である。

【0143】

【表5】

	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
透明性	透明	透明	透明	不透明	—
鉛筆ひっかき値	9H	9H	4H	9H	—
耐擦傷性	良好	良好	不良	良好	—
耐磨耗性(mg)	28	95	19	32	—

尚、比較例4では、透明性塗料組成物が硬化せず、塗膜が得られなかった。

【0144】

【発明の効果】本発明の透明性塗料組成物は、以上のように、新モース硬度が10以上であり、かつ、平均粒子径が20～200μmの範囲内である無機粒子Aと、無機粒子Aと異なる組成を有し、屈折率が1.40～1.60の範囲内、新モース硬度が5以上であり、かつ、平均粒子径が20μm未満である無機粒子Bと、(メタ)アクリロイル基を有する单量体とを含む構成である。

【0145】上記構成によれば、これにより、エネルギー

一線照射によって短時間で硬化し、表面硬度、耐擦傷性、耐磨耗性、および透明性に優れた塗膜を形成する透明性塗料組成物を提供することができるという効果を奏する。

【0146】また、本発明の透明性塗料組成物の硬化方法は、以上のように、上記の透明性塗料組成物に対し、活性エネルギー線を照射する方法である。これにより、上記の透明性塗料組成物を短時間で硬化させることができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

C 09 D 201/02

F I

C 09 D 201/02

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)